

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-130921

(43)Date of publication of application : 18.05.1999

(51)Int.Cl.

C08L 23/08

C08J 5/18

C08L 53/02

(21)Application number : 09-314609

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 31.10.1997

(72)Inventor : MAEDA MINORU
MIZUNO YOSHIHISA
HASEGAWA TORU**(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND FILM OR SHEET****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic elastomer compsn. excellent esp. in the balance between softness and elastic recovery and a film or sheet prepd. by forming the same.

SOLUTION: This compsn. comprises 1-99 wt.% vinylarom. compd./conjugated diene block copolymer and/or hydrogenated conjugated diene polymer and 1-99 wt.% ethylene/4C or higher α -olefin copolymer. A film or sheet is obtd. by forming the compsn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-130921

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 23/08

C 0 8 L 23/08

C 0 8 J 5/18

C E S

C 0 8 J 5/18

C E S

C 0 8 L 53/02

C 0 8 L 53/02

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-314609

(22) 出願日 平成9年(1997)10月31日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 前田 稔

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 水野 善久

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 長谷川 亨

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福沢 俊明

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物およびフィルムまたは

シート

(57) 【要約】

【課題】 特に柔軟性と弾性回復性のバランスに優れた熱可塑性エラストマー組成物、および該組成物から成形されたフィルムまたはシートを提供する。

【解決手段】 組成物は、(イ) ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体および／または水素添加共役ジエン系重合体1～99重量%、並びに(ロ) エチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体1～99重量%からなる。フィルムまたはシートは、前記組成物を成形して得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体および／または水添共役ジエン系重合体1～99重量%、並びに(ロ) エチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体1～99重量%からなる熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物から成形されたフィルムまたはシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定の共役ジエン系重合体および特定のエチレン系共重合体を含有する熱可塑性エラストマー組成物、および該組成物から成形され、衛生用品、創傷被覆材、医療用のフィルムやシート、農業用フィルム、食品包装材等を含む幅広い用途に有用なフィルムまたはシートに関する。

【0002】

【従来の技術】 エチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体は、一般にチーグラー触媒やメタロセン触媒を用いて製造されており、特にメタロセン触媒により製造された共重合体、例えばENGAGE（商品名、ダウケミカル社製）やEXACT（商品名、エクソン社製）等の共重合体は、加工性、柔軟性、耐候性、耐オゾン性、耐薬品性、低温特性等に優れ、エラストマーとして良好な物性バランスを有しているため、フィルムやシートとして広く利用されている。しかし、エチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体は、特に弾性回復性に欠けるという問題があり、そのため利用分野も制約されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、特に柔軟性および弾性回復性に優れた熱可塑性エラストマー組成物、および該組成物から成形されたフィルムまたはシートを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、第一に、

(イ) ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体および／または水添共役ジエン系重合体1～99重量%、並びに(ロ) エチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体1～99重量%からなる熱可塑性エラストマー組成物（以下、「第1発明」という。）、からなる。

【0005】 本発明は、第二に、(イ) ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体および／または水添共役ジエン系重合体1～99重量%、並びに(ロ) エチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体1～99重量%からなる熱可塑性エラストマー組成物から成形されたフィルムまたはシート（以下、「第2発明」という。）、からなる。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。

【イ）成分】

第1発明における(イ)成分は、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体（以下、「(イー1)成分」という。）および／または水素添加共役ジエン系重合体（以下、「(イー2)成分」という。）からなる。

ー(イー1)成分ー

(イー1)成分は、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックから構成されるブロック共重合体である。(イー1)成分の重合体分子鎖構造は、特に限定されず、直鎖状、分岐状あるいは放射状の何れでもよい。(イー1)成分の好ましいブロック構造をより具体的に例示すると、下記各式で表すことができる。

(A-B)_nA、

(A-B)_nX

(式中、Aはビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック、Bは共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック、Xはカップリング剤残基、nは1以上の整数である。)

(イー1)成分において、重合体ブロックAとしては、例えば、ビニル芳香族化合物の単独重合体ブロック、ビニル芳香族化合物を60重量%以上、好ましくは80重量%以上含有するビニル芳香族化合物と他の不飽和化合物とのランダム共重合体ブロック等を挙げることができる。後者のランダム共重合体ブロックにおける他の不飽和化合物としては、共役ジエン化合物が好ましい。また、重合体ブロックBとしては、例えば、共役ジエン化合物の単独重合体ブロック、共役ジエン化合物を60重量%以上、好ましくは80重量%以上含有する共役ジエン化合物と他の不飽和化合物とのランダム共重合体ブロック等を挙げることができる。後者のランダム共重合体ブロックにおける他の不飽和化合物としては、ビニル芳香族化合物が好ましい。

【0007】 (イー1)成分において、ビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン等を挙げることができ、特にスチレンが好ましい。これらのビニル芳香族化合物は、単独または2種以上を混合して使用することができる。また、共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ヘキサジエン等を挙げることができ、特に1, 3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。これらの共役ジエン化合物は、単独または2種以上を混合して使用することができる。(イー1)成分におけるビニル芳香族化合物の全含有率は、好ましくは5～60重量%、さらに好ましくは10～50

重量%、特に好ましくは10~45重量%であり、共役ジエン化合物の全含有率は、好ましくは40~95重量%、さらに好ましくは50~90重量%、特に好ましくは55~90重量%である。(イー1)成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、好ましくは10,000~500,000、さらに好ましくは20,000~300,000である。(イー1)成分において、重合体ブロックAあるいは重合体ブロックBが複数存在するとき、それぞれの重合体ブロックは、同一でも、立体構造、構成単量体の種類や含有率、Mw等が異なる2種以上の重合体ブロックが併存してもよい。

【0008】-(イー2)成分-

(イー2)成分は、共役ジエン化合物100~40重量%とビニル芳香族化合物0~60重量%とからなる重合体(以下、「水添前共役ジエン系重合体」という。)を水素添加した重合体である。水添前共役ジエン系重合体としては、例えば、共役ジエン化合物の単独重合体、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合部分を主体とするブロック共重合体、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合体等を挙げることができる。水添前共役ジエン系重合体の1種である前記共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合部分を主体とするブロック共重合体中に含有される重合体ブロックとしては、例えば、共役ジエン化合物の単独重合体ブロック(例えば、1,4-結合を主体とするポリブタジエンブロック)、ビニル芳香族化合物の単独重合体ブロック、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物からなりビニル芳香族化合物の含有率が漸増するテーパー状共重合体ブロック等を挙げることができる。これらの重合体ブロックは、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合部分を主体とするブロック共重合体中に1種以上が存在することができる。また、水添前共役ジエン系重合体の1種である前記共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合体としては、例えば、共役ジエン化合物の単独重合体ブロックとビニル芳香族化合物の単独重合体ブロックからなるブロック共重合体、共役ジエン化合物の単独重合体ブロックと共役ジエン化合物/ビニル芳香族化合物ランダム共重合体ブロックからなるブロック共重合体、共役ジエン化合物/ビニル芳香族化合物ランダム共重合体ブロックとビニル芳香族化合物の単独重合体ブロックからなるブロック共重合体等を挙げることができる。水添前共役ジエン系重合体における共役ジエン化合物およびビニル芳香族化合物としては、それぞれ前記(イー1)成分について例示した共役ジエン化合物およびビニル芳香族化合物と同様の化合物を挙げることができる。(イー2)成分としては、特に、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体を水素添加することにより得られるブロック構造S-E/Bt-Sのブ

ロック共重合体、あるいはポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体を水素添加することにより得られるブロック構造S-E/P-Sのブロック共重合体(但し、Sはポリスチレンブロック、E/Btはエチレン/ブテン-1共重合体ブロック、E/Pはエチレン/プロピレン共重合体ブロックである。)や、下記する水添重合体(a)、水添重合体(b)あるいは水添重合体(c)が好ましい。

【0009】〈水添重合体(a)〉水添重合体(a)

は、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合部分を主体とする共重合体(以下、「水添前ランダム共重合体」という。)中の共役ジエン部分の炭素・炭素二重結合を水素添加した重合体である。水添重合体(a)の重合体分子鎖構造は、特に限定されず、直鎖状、分岐状あるいは放射状の何れでもよい。水添前ランダム共重合体において、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合部分の含量は、好ましくは50重量%以上、さらに好ましくは60重量%以上である。この場合、ランダム共重合部分の含量が50重量%未満では、得られる組成物の柔軟性が低下する傾向がある。また、水添前ランダム共重合体における共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合部分は、側鎖に不飽和結合を有する共役ジエン部分の含有率が、全共役ジエン部分の15%以上、好ましくは20%以上であることが望ましい。この場合、側鎖に不飽和結合を有する共役ジエン部分の含有率が15%未満であると、得られる組成物の柔軟性が低下する傾向がある。水添前ランダム共重合体において、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物との重量比は、特に限定されるものではないが、好ましくは40/60~95/5、さらに好ましくは65/35~90/10である。水添前ランダム共重合体は、共役ジエン化合物の単独重合体ブロック(例えば、1,4-結合を主体とするポリブタジエンブロック)、ビニル芳香族化合物の単独重合体ブロック、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物からなりビニル芳香族化合物の含有率が漸増するテーパー状共重合体ブロック等の重合体ブロックを含有する。また、水添前ランダム共重合体は、重合体分子鎖がカップリング剤残基を介して鎖延長または分岐されたものであってもよい。水添重合体(a)における共役ジエン部分の炭素・炭素二重結合の水素添加率は、好ましくは80%以上、さらに好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上である。この場合、共役ジエン部分の炭素・炭素二重結合の水素添加率が80%未満では、得られる組成物の耐候性、耐久性が低下する傾向がある。水添重合体(a)のゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)は、好ましくは50,000~700,000、さらに好ましくは50,000~600,000である。この場合、水添重合体(a)のMnが50,000未満では、

得られる組成物の強度が低下する傾向があり、一方700, 000を超えると、得られる組成物の流動性、加工性が低下する傾向がある。水添重合体(a)は、その重合体分子鎖が単一でも、立体構造、構成単量体の種類や含有率、水素添加率、 M_n 等が異なる2種以上の重合体分子鎖が併存してもよい。

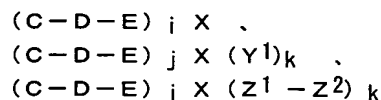
【0010】〈水添重合体(b)〉水添重合体(b)は、下記する重合体ブロックC、重合体ブロックDおよび重合体ブロックEを主体とするブロック共重合体である。水添重合体(b)の重合体分子鎖構造は、特に限定されず、直鎖状、分岐状あるいは放射状の何れでもよい。以下、水添重合体(b)を構成する各重合体ブロックについて、順次説明する。重合体ブロックCは、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックからなる。重合体ブロックCとしては、ビニル芳香族化合物の単独重合体ブロック、あるいはビニル芳香族化合物90重量%以上と共役ジエン化合物10重量%以下とのランダム共重合体からなり、該共重合体中の共役ジエン部分の炭素・炭素二重結合の80%以上が水素添加された共重合体ブロックが好ましい。この場合、重合体ブロックCにおけるビニル芳香族化合物の含有率が90重量%未満では、得られる組成物の強度、耐候性が低下する傾向がある。重合体ブロックCの M_n は、好ましくは2,000~420,000、さらに好ましくは10,000~300,000である。水添重合体(b)における重合体ブロックCの含量は、好ましくは5~60重量%、さらに好ましくは10~55重量%である。この場合、重合体ブロックCの含量が5重量%未満では、得られる組成物の耐熱性、強度が低下する傾向があり、一方60重量%を超えると、得られる組成物の加工性、柔軟性が低下する傾向がある。

【0011】また、重合体ブロックDは、水素添加前の共役ジエン部分のビニル結合含量が25%以上である共役ジエン化合物の単独重合体中の炭素・炭素二重結合を水素添加した重合体ブロックからなる。この場合、水素添加前のビニル結合含量が25%未満では、例えば共役ジエン化合物が1,3-ブタジエンである場合、水素添加により形成されるポリエチレン連鎖の含量が多くなるため、水素添加後のブロック共重合体のゴムの弾性が損なわれ、得られる組成物の柔軟性、弾性回復性が低下する。重合体ブロックDにおいて、水素添加前の共役ジエン部分のビニル結合含量は、好ましくは25~95%、さらに好ましくは30~90%である。なお、前記ビニル結合含量が95%を超えると、水素添加後の該重合体ブロック部分のガラス転移温度が上昇し、得られるブロック共重合体のゴムの弾性が低下する傾向がある。重合体ブロックDの M_n は、好ましくは15,000~630,000、さらに好ましくは35,000~420,000である。水添重合体(b)における重合体ブロックDの含量は、好ましくは30~90重量%、さらに好

ましくは35~80重量%である。この場合、重合体ブロックDの含量が30重量%未満では、得られる組成物の柔軟性が低下する傾向があり、一方90重量%を超えると、得られる組成物の加工性、強度が低下する傾向がある。

【0012】さらに、重合体ブロックEは、水素添加前のビニル結合含量が25%未満であるポリブタジエン中の炭素・炭素二重結合を水素添加した重合体ブロックからなる。この場合、水素添加前のビニル結合含量が25%以上であると、水素添加後のブロック共重合体の樹脂的性質が損なわれ、かつ該ブロック共重合体の熱可塑性エラストマーとしての特性が損なわれる。重合体ブロックEにおいて、水素添加前のビニル結合含量は、好ましくは25%未満、さらに好ましくは20%未満である。重合体ブロックEの M_n は、好ましくは2,500~420,000、さらに好ましくは10,000~300,000である。水添重合体(b)における重合体ブロックEの含量は、好ましくは5~60重量%、さらに好ましくは5~50重量%である。この場合、重合体ブロックEの含量が5重量%未満では、水素添加後のブロック共重合体の機械的性質が損なわれる傾向があり、一方60重量%を超えると、水素添加後のブロック共重合体のゴムの弾性が低下する傾向がある。

【0013】水添重合体(b)において、重合体ブロックC、重合体ブロックDおよび重合体ブロックEの結合順は特に限定されるものではない。また、水添重合体(b)は、重合体ブロックC、重合体ブロックDおよび重合体ブロックEからなる単位の2個以上がカップリング剤残基を介して結合するか、あるいは重合体ブロックC、重合体ブロックDまたは重合体ブロックEの1個以上がカップリング剤残基を介してさらに結合することにより、鎖延長または分岐されたブロック構造をとることでもできる。このような鎖延長または分岐された好ましいブロック構造をより具体的に例示すると、下記各式で表すことができる。



(式中、Xはカップリング剤残基、 Y^1 は重合体ブロックC、重合体ブロックDまたは重合体ブロックEの何れかの重合体ブロック、 Z^1 および Z^2 は重合体ブロックC、重合体ブロックDおよび重合体ブロックEのうちの異なる2個の重合体ブロック、iは2~4の整数、jおよびkは1~3の整数で、j+k=2~4である。)

【0014】水添重合体(b)における共役ジエン部分の水素添加率は、各重合体ブロックとも、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは95~100%である。この場合、共役ジエン部分の水素添加率が80%未満では、得られる組成物の耐候性、耐久性が低下する傾向がある。水添重合体(b)の

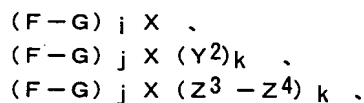
Mnは、好ましくは50,000~700,000、さらに好ましくは100,000~600,000である。この場合、水添重合体(b)のMnが50,000未満では、得られる組成物の耐熱性、強度、流動性、加工性が低下する傾向があり、一方700,000を超えると、得られる組成物の流動性、加工性、柔軟性が低下する傾向がある。水添重合体(b)は、例えば、特開平2-133406号公報に記載された方法により製造することができる。水添重合体(b)において、重合体ブロックC、重合体ブロックDあるいは重合体ブロックEが複数存在するとき、それぞれの重合体ブロックは、同一でも、立体構造、構成単量体の種類や含有率、水素添加率、Mn等が異なる2種以上の重合体ブロックが併存してもよい。

【0015】〈水添重合体(c)〉水添重合体(c)は、水素添加前のビニル結合含量が25%未満のポリブタジエンブロックと、共役ジエンの単独重合体ブロックおよび／または水素添加前の共役ジエン部分のビニル結合含量が25~95%の共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックとからなり、その共役ジエン部分の炭素・炭素二重結合を水素添加したブロック共重合体である。水添重合体(c)の重合体分子鎖構造は、特に限定されず、直鎖状、分岐状あるいは放射状であることができる。以下、水添重合体(c)において、ポリブタジエンブロックを水素添加したブロックを「重合体ブロックF」といい、共役ジエンの単独重合体ブロックおよび／または前記共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックからなるブロック単位を水素添加したものを「重合体ブロックG」という。重合体ブロックGにおける共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックにおいて、ビニル芳香族化合物の含有率は、通常、35重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは25重量%以下である。この場合、ビニル芳香族化合物の含有率が35重量%を超えると、水素添加後の重合体ブロック部分のガラス転移温度が高くなり、得られる組成物の低温特性、柔軟性が損なわれる傾向がある。水添重合体(c)において、水素添加前のポリブタジエンブロックのビニル結合含量が25%以上では、水素添加後の重合体ブロック部分の結晶融点が低下して、得られる組成物の強度が損なわれる。また、水素添加前の共役ジエンの単独重合体ブロックおよび／または前記共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックからなるブロック単位の共役ジエン部分のビニル結合含量が25%未満であるか、あるいは95%を超えると、例えば共役ジエン化合物が1,3-ブタジエンである場合、水素添加後の該ブロック単位がポリエチレン連鎖あるいはポリブテン-1連鎖に類似した結晶構造を示して樹脂状となり、得られる組成物の柔軟性が低下する。水添重合体(c)において、水素添加前の重合体ブ

ロックFのビニル結合含量は、好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下であり、また水素添加前の重合体ブロックGのビニル結合含量は、好ましくは25~75%、さらに好ましくは25~55%である。

【0016】重合体ブロックFのMnは、好ましくは2,500~630,000、さらに好ましくは10,000~480,000であり、重合体ブロックGのMnは、好ましくは5,000~665,000、さらに好ましくは20,000~540,000である。水添重合体(c)における重合体ブロックFの含量は、通常、5~90重量%、好ましくは10~80重量%であり、重合体ブロックGの含量は、通常、10~95重量%、好ましくは20~90重量%である(但し、F+G=100重量%)。この場合、重合体ブロックFの含量が5重量%未満で重合体ブロックGの含量が95重量%を超えると、水素添加後のブロック共重合体中の結晶性重合体ブロックの割合が少なくなって、機械的性質が低下する傾向があり、一方重合体ブロックFの含量が90重量%を超え重合体ブロックGの含量が10重量%未満では、水素添加後のブロック共重合体の硬度が高くなり、得られる組成物の柔軟性が低下する傾向がある。水添重合体(c)における重合体ブロックFは、低密度ポリエチレン(LDPE)連鎖に類似した構造を有し、また重合体ブロックGは、ゴム状のエチレン/ブテン-1共重合体連鎖あるいはゴム状のエチレン/ブテン-1/ビニル芳香族化合物共重合体連鎖に類似した構造を有する。

【0017】また、水添重合体(c)は、重合体ブロックFと重合体ブロックGからなる単位(F-G)の2個以上がカップリング剤残基を介して結合するか、あるいは重合体ブロックFまたは重合体ブロックGの1個以上がカップリング剤残基を介してさらに結合することにより、鎖延長または分岐されたブロック構造をとることもできる。このような鎖延長または分岐された好ましいブロック構造をより具体的に例示すると、下記各式で表すことができる。



(式中、Xはカップリング剤残基、Y²は重合体ブロックFまたは重合体ブロックG、Z³およびZ⁴は重合体ブロックFまたは重合体ブロックGの異なる重合体ブロック、iは2~4の整数、jおよびkは1~3の整数で、j+k=2~4である。)

【0018】水添重合体(c)における共役ジエン部分の炭素・炭素二重結合の水素添加率は、各重合体ブロックとも、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは95~100%である。この場合、共役ジエン部分の炭素・炭素二重結合の水素添加率が80%未満では、得られる組成物の熱安定性、耐久性

が低下する傾向がある。水添重合体 (c) の Mn は、好ましくは 50,000~700,000、さらに好ましくは 100,000~600,000 である。この場合、水添重合体 (c) の Mn が 50,000 未満では、得られる組成物の耐熱性、強度、流動性、加工性が低下する傾向があり、一方 700,000 を超えると、得られる組成物の流動性、加工性、柔軟性が低下する傾向がある。水添重合体 (c) は、例えば、特開平 3-128957 号公報に記載された方法により製造することができる。水添重合体 (c) において、重合体ブロック F あるいは重合体ブロック G が複数存在するとき、それぞれの重合体ブロックは、同一でも、立体構造、構成単量体の種類や含有率、水素添加率、Mn 等が異なる 2 種以上の重合体ブロックが併存してもよい。

【0019】変性された (イ) 成分

さらに、前記 (イ) 成分は、場合により、1 種以上の種々の官能基で変性して使用することもできる。前記官能基としては、例えば、カルボキシ基、酸無水物、カルボン酸エステル基、ヒドロキシ基、エポキシ基、ハロゲン原子、非置換または置換のアミノ基、イソシアナート基、スルホン基、スルホン酸エステル基等を挙げることができる。変性された (イ) 成分中の官能基の含量は、変性前の全単量体に対して、通常、10 モル%以下、好ましくは 0.1~8 モル%、さらに好ましくは 0.15~5 モル% である。この場合、官能基の量が 10 モル% を超えると、得られる組成物の流動性、加工性、柔軟性が低下するおそれがある。第 1 発明において、(イ) 成分は、単独または 2 種以上を混合して使用することができる。

【0020】(ロ) 成分

第 1 発明における (ロ) 成分は、エチレンと炭素数 4 以上、好ましくは炭素数 4~8 の α -オレフィンとの共重合体からなる。前記 α -オレフィンとしては、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1 等が好ましく、特に好ましくはヘキセン-1、オクテン-1 である。(ロ) 成分における α -オレフィンの含有率は、通常、1~30 モル%、好ましくは 5~20 モル% である。(ロ) 成分は、それから形成されるフィルムおよびシートに十分な柔軟性を付与するために、軟質なもの、即ち結晶性の低いものが好ましい。(ロ) 成分の結晶性の指標として密度で表すと、好ましくは 0.92 g/cm^2 以下、さらに好ましくは 0.90 g/cm^2 以下である。また、(ロ) 成分の Mw は、好ましくは 100,000~400,000、さらに好ましくは 150,000~350,000 である。(ロ) 成分は、例えば、公知のパナジウム系触媒、チタン系触媒等のチーグラ触媒を用いて製造することもできるが、炭素数の大きな α -オレフィンを効率よく共重合するために、メタロセン系触媒を用いて製造することが好ましい。第 1 発明において、

(ロ) 成分は、単独または 2 種以上を混合して使用することができる。

【0021】第 1 発明における (イ) 成分と (ロ) 成分との配合割合 (重量比) は、通常、1/99~99/1、好ましくは 15/85~85/15、さらに好ましくは 30/70~70/30 である。この場合、前記配合割合が 1/99 未満では、得られる組成物の弾性回復性が低下する傾向があり、一方 99/1 を超えると、得られる組成物の柔軟性と弾性回復性とのバランスが低下する傾向がある。

【0022】添加剤

第 1 発明の熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて、前記 (イ) 成分および (ロ) 成分以外の添加剤を含有することもできる。前記添加剤としては、例えば、酸化チタン、カーボンブラック等の着色剤；ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維等の補強材；ナフテン系油、パラフィン系油、ジオクチルフタレート等の無極性または極性の可塑剤；ブチルゴム (IIR)、エチレン/プロピレンゴム (EPM)、エチレン/プロピレン/非共役ジエンゴム (EPDM)、スチレン/ブタジエンゴム (SBR)、アクリロニトリル/ブタジエンゴム (NBR)、ブタジエンゴム (BR)、イソブレンゴム (IR)、天然ゴム (NR)、クロロブレンゴム (CR)、1,2-ポリブタジエン、アクリルゴム (AR) 等のゴム質重合体；エチレン系樹脂、プロピレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ジエン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニルサルファイド系樹脂等の熱可塑性樹脂や、酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、シール性改良剤、結晶核剤、難燃剤、防菌・防かび剤、粘着付与剤、軟化剤等を挙げることができる。

【0023】熱可塑性エラストマー組成物の調製

第 1 発明の熱可塑性エラストマー組成物は、通常の熱可塑性ポリマーの加工装置、例えば、一軸押出機、二軸押出機、フィーダー/ローダー、バンバリーミキサー、ニーダー、ブラベンダー、ロール等を用いて調製することができる。

【0024】フィルムおよびシート

次に、第 2 発明のフィルムおよびシートは、第 1 発明の熱可塑性エラストマー組成物を、適宜の成形装置、例えば、Tダイ製膜装置、インフレーション成形装置、カレンダー成形装置等を用いて成形することにより得ることができる。第 2 発明のフィルムおよびシートを成形する際には、単層に成形することができ、また 2 種以上の熱可塑性エラストマー組成物を順次積層して多層に成形することができる。第 2 発明のフィルムおよびシートは、一軸延伸あるいは二軸延伸することができる。これらの延伸処理は、一段でも二段以上でも実施することができ

る。第2発明のフィルムあるいはシートの全膜厚は、用途に応じて変わり特に限定されないが、通常、 $10\mu\text{m}$ ～ 3mm 、好ましくは $20\mu\text{m}$ ～ 2mm である。第2発明のフィルムおよびシートには、コロナ放電処理、イオンブレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着、薬品処理、印刷、塗装、模様付け等の適宜の表面処理を実施することができる。第2発明のフィルムおよびシートは、そのまま使用することができ、また、オレフィン系樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等）、スチレン系熱可塑性エラストマー（例えば、S-E/Bt-S系ブロック共重合体、S-E/P-S系ブロック共重合体等）、スチレン系樹脂（例えば、ポリスチレン、スチレン/アクリロニトリル共重合体等）、塩化ビニル系樹脂（例えば、ポリ塩化ビニル等）、アクリル系樹脂（例えば、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート等）、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂等の熱可塑性樹脂のフィルムあるいはシート；これらの熱可塑性樹脂や、綿、羊毛、絹、麻等の天然繊維からなる織布あるいは不織布；発泡ポリエチレン、発泡ポリスチレン、発泡ポリウレタン等の発泡樹脂シートのほか、ガーゼ類、天然皮革、合成皮革等の1種以上を1層以上積層して使用することができる。第2発明のフィルムおよびシートは、柔軟性と弾性回復性とのバランスに優れており、その特徴を生かして、紙おむつ、生理用品等の衛生用品の伸縮テープあるいはバックシート；絆創膏等の創傷被覆材；湿布剤、吸熱剤、殺菌剤、消毒剤等の薬剤を塗布した医療用のフィルムあるいはシート；果物、野菜等の保護フィルム等の農業用フィルム；日常用、作業用、医療用等の手袋のほか、食品包装材、アパレル製品、医療用保護服、作業着、合羽、テント、野外用敷物等を含む幅広い用途に使用することができる。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、その主旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。実施例および比較例における膜厚測定および物性評価は、次の方法により実施した。

膜厚

後述する製膜法により得られたフィルムあるいはシートについて、マイクロメーターで測定した。

柔軟性

後述する製膜法により得られたフィルムあるいはシートを $127\text{mm} \times 25\text{mm}$ の短冊状に打ち抜いた試料について、 $500\text{mm}/\text{分}$ の引張速度で下記モジュラスを測定した。これらのモジュラスの値が小さいほど、柔軟性に優れている。

MD100：フィルムあるいはシートの製膜時の流れ方向の100%モジュラス。

MD300：フィルムあるいはシートの製膜時の流れ方向の300%モジュラス。

CD100：フィルムあるいはシートの製膜時の流れ方向に対して直角方向の100%モジュラス。

CD300：フィルムあるいはシートの製膜時の流れ方向に対して直角方向の300%モジュラス。弾性回復性後述する製膜法により得られたフィルムあるいはシートを $127\text{mm} \times 25\text{mm}$ の短冊状に打ち抜いた試料について、 $500\text{mm}/\text{分}$ の引張速度で200%伸長したのち、 $500\text{mm}/\text{分}$ の速度で伸長歪みを解放して、伸長前の試料の長さ(L_0)と幅(W^0)および伸長後の試料の長さ(L_1)と幅(W^1)を測定し、下記式により、フィルムあるいはシートの製膜時の流れ方向の永久伸び(MD永久伸び)とフィルムあるいはシートの製膜時の流れ方向に対して直角方向の永久伸び(CD永久伸び)を算出して、弾性回復性の指標とした。これらの永久伸びの値が小さいほど、弾性回復性が優れている。

$$\text{MD永久伸び} = [(L_1 - L_0) / L_0] \times 100$$

$$\text{CD永久伸び} = [(W^0 - W^1) / L_0] \times 100$$

【0026】実施例あるいは比較例で使用した各成分は、次のとおりである。

(イ) 成分

— (イ-1) 成分 —

S-Bd-S：ポリスチレン(S)ーポリブタジエン(Bd)ーポリスチレン(S)のブロック構造を有するブロック共重合体(全スチレン含有率23重量%、 $M_w 130,000$ ；商品名TR2827、日本合成ゴム(株)製)。

S-I-S：ポリスチレン(S)ーポリイソブレン(I)ーポリスチレン(S)のブロック構造を有するブロック共重合体(全スチレン含有率15重量%、 $M_w 210,000$ ；商品名SIS5000、日本合成ゴム(株)製)。

【0027】— (イ-2) 成分 —

水添重合体(1)：S-S/Bd-Sのブロック構造(但し、Sはポリスチレンブロック、S/Bdはスチレン/ブタジエンランダム共重合体ブロックである。)を有するブロック共重合体のブタジエン部分の炭素・炭素二重結合を97%水素添加した重合体で、S中のスチレンの合計含有率6重量%、全スチレン含有率10重量%、S/Bd含量80重量%、 $M_n 300,000$ の水添重合体。
水添重合体(2)：S-Bd(H)-Bd(L)のブロック構造(但し、Sはポリスチレンブロック、Bd(H)はビニル結合含量39%のポリブタジエンブロック、Bd(L)はビニル結合含量15%のポリブタジエンブロックである。)を有するブロック共重合体のブタジエン部分の炭素・炭素二重結合を97%水素添加した、 $M_n 150,000$ の水添重合体。

水添重合体(3)：Bd(L)-Bd(H)-Bd(L)のブロック構造(但し、Bd(L)はビニル結合含量15%のポリブタジエンブロック、Bd(H)はビニル結合含量35%のポリブタジエンブロックである。)を有するブロック共重合

体のブタジエン部分の炭素・炭素二重結合を97%水素添加した、Mn300,000の水添重合体。

水添重合体(4):Bd(L)-Bd(H)-Bd(L)のブロック構造(但し、Bd(L)はビニル結合含量15%のポリブタジエンブロック、Bd(H)はビニル結合含量80%のポリブタジエンブロックである。)を有するブロック共重合体のブタジエン部分の炭素・炭素二重結合を97%水素添加した、Mn300,000の水添重合体。

【0028】S-E/Bt-S(1):ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンのブロック構造を有する全スチレン含有率13重量%のブロック共重合体の水素添加物(商品名Krayton G1657、シェル化学(株)製)。

S-E/Bt-S(2):ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンのブロック構造を有する全スチレン含有率29重量%のブロック共重合体の水素添加物(商品名Krayton G1650、シェル化学(株)製)。

S-E/P-S(1):ポリスチレンーポリイソブレンーポリスチレンのブロック構造を有する全スチレン含有率20重量%のブロック共重合体の水素添加物(商品名ハイブラーHVS-3、(株)クラレ製)。

S-E/P-S(2):ポリスチレンーポリイソブレンーポリスチレンのブロック構造を有する全スチレン含有率33重量%のブロック共重合体の水素添加物(商品名SEPTON 2007、(株)クラレ製)。

S-E/P-S(3):ポリスチレンーポリイソブレンーポリスチレンのブロック構造を有する全スチレン含有率20重量%のブロック共重合体の水素添加物(商品名SEPTON 2005、(株)クラレ製)。

【0029】(ロ)成分

EG(1):エチレン含有率92モル%、密度0.870g/cm²、Mw264,000のエチレン/オクテンー1ランダム共重合体(商品名ENGAGE 8100、ダウケミカル社製)。

EG(2):エチレン含有率92モル%、密度0.868g/cm²、Mw298,000のエチレン/オクテンー1ランダム共重合体(商品名ENGAGE 8150、ダウケミカル社製)。

EG(3):エチレン含有率92モル%、密度0.870g/cm²、Mw176,000のエチレン/オクテンー1ランダム共重合体(商品名ENGAGE 8200、ダウケミカル社製)。

EX:エチレン含有率87モル%、密度=0.888g/cm²、Mw198,000のエチレン/ブテンー1ランダム共重合体(商品名EXACT 4011、エク

ソン社製)。

【0030】添加剤

LLDPE:線状低密度ポリエチレン(商品名UJ730、日本ポリケム(株)製)

Caマスターバッチ:炭酸カルシウム含量80重量%の炭酸カルシウム/ポリエチレンマスターバッチ(商品名カルベットA、日東粉化工業(株)製)。

可塑剤:パラフィン系油(商品名PW-90、出光興産(株)製)。

【0031】

【実施例】

実施例1~20および比較例1~4

【ペレットの作製法】表1~3に示す各成分を用い、添加剤を配合する場合は予め成分(ロ)と混合したマスターバッチとして用いて、ブレンドしたのち、一軸押出機(口金径=50mm)を用いて混練し、押出したストランドを切断してペレットを作製した。

【製膜法】前記各ペレットを、一軸押出機(口金径=50mm)の先に口金幅400mmのTダイを取付けたTダイ製膜装置を用いて押出したのち、幅500mmの引取り機で引取って、それぞれ膜厚30μmのフィルムあるいはシートを成形した。このときの処理条件は、Tダイ製膜装置のシリンダー温度が180~230℃、Tダイの温度が200℃であり、また引取り機のロール温度が15~50℃、引取り速度が2~20m/分であった。

【評価結果】以上のようにして得られたフィルムあるいはシートについて、前記方法により物性評価を行なった。その結果、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、(イ)成分と(ロ)成分とを配合することにより、柔軟性と弾性回復性がともに優れている。これに対して、比較例1~4の組成物は、(イ)成分を含有しないため、弾性回復性が著しく劣っている。しかも、比較例1は、EG(1)を主成分とする実施例1~3、実施例8~10、実施例16および実施例18~20に比べて柔軟性にも劣り、比較例2は、EG(2)を主成分とする実施例4に比べて柔軟性にも劣り、比較例4は、EXを主成分とする実施例6に比べて柔軟性にも劣っている。また、比較例3は、EG(3)を主成分とする実施例5、実施例15および実施例17のうち、実施例15に比べて柔軟性がやや優れているともいえるが、実施例15の柔軟性自体も高いレベルを維持している。

【0032】

【表1】

表 1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(イ) 成分 (重量部)										
S-Bd-S	40	20	—	—	—	—	—	—	—	—
S-I-S	—	20	40	40	40	40	40	—	38	20
水添重合体 (1)	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—
水添重合体 (2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
水添重合体 (3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
水添重合体 (4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S-E/Bt-S (1)	—	—	—	—	—	—	—	40	—	—
S-E/Bt-S (2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S-E/P-S (1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S-E/P-S (2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S-E/P-S (3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(ロ) 成分 (重量部)										
EG (1)	60	60	60	—	—	—	—	60	62	80
EG (2)	—	—	—	60	—	—	40	—	—	—
EG (3)	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—
EX	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—
添加剤 (重量部)										
LLDPE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Caマスターバッチ	15	15	15	15	15	15	15	15	—	15
可塑剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
評価結果										
MD100 (g/25mm)	283	271	236	257	153	205	212	295	224	390
CD100 (g/25mm)	180	171	149	128	141	186	134	186	138	204
MD300 (g/25mm)	462	442	384	464	209	480	345	480	366	565
CD300 (g/25mm)	230	210	189	160	172	236	189	236	177	247
MD永久伸び (%)	39	37	37	37	35	39	40	37	35	39
CD永久伸び (%)	34	33	33	33	32	35	38	34	33	35

【0033】

【表2】

表 2

実施例	11	12	18	14	15	16	17	18	19	20
(イ) 成分 (重量部)										
S-Bd-S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S-I-S	—	—	—	—	—	—	—	—	40	40
水添重合体 (1)	—	20	—	40	—	—	—	—	—	—
水添重合体 (2)	60	30	60	40	—	—	—	—	—	—
水添重合体 (3)	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—
水添重合体 (4)	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—
S-E/Bt-S (1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S-E/Bt-S (2)	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—
S-E/P-S (1)	—	—	—	—	—	40	—	—	—	—
S-E/P-S (2)	—	—	—	—	—	—	40	—	—	—
S-E/P-S (3)	—	—	—	—	—	—	—	40	—	—
(ロ) 成分 (重量部)										
EG (1)	40	—	20	20	—	60	—	60	60	60
EG (2)	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—
EG (3)	—	—	—	—	60	—	60	—	—	—
EX	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
添加剤 (重量部)										
LLDPE	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—
Caマスターバッチ	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
可撻剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
評価結果										
MD100 (g/25mm)	465	324	491	439	199	260	207	288	244	224
CD100 (g/25mm)	226	194	235	213	303	165	190	182	156	140
MD300 (g/25mm)	878	631	930	825	449	419	282	468	403	375
CD300 (g/25mm)	346	270	362	326	370	208	230	231	198	180
MD永久伸び (%)	39	40	39	38	36	38	40	39	38	38
CD永久伸び (%)	36	37	38	36	34	35	38	37	34	35

【0034】

【表3】

表 3

比較例	1	2	3	4
(イ) 成分 (重量部)				
S-Bd-S	—	—	—	—
S-I-S	—	—	—	—
水添重合体 (1)	—	—	—	—
水添重合体 (2)	—	—	—	—
水添重合体 (3)	—	—	—	—
水添重合体 (4)	—	—	—	—
S-E/Bt-S (1)	—	—	—	—
S-E/Bt-S (2)	—	—	—	—
S-E/P-S (1)	—	—	—	—
S-E/P-S (2)	—	—	—	—
S-E/P-S (3)	—	—	—	—
(ロ) 成分 (重量部)				
EG (1)	100	—	—	—
EG (2)	—	100	—	—
EG (3)	—	—	100	—
EX	—	—	—	100
添加剤 (重量部)				
LLDPE	—	—	—	—
Caマスターバッチ	—	—	—	—
可塑剤	—	—	—	—
評価結果				
MD100 (g/25mm)	517	361	220	620
CD100 (g/25mm)	251	216	199	300
MD300 (g/25mm)	976	701	303	1171
CD300 (g/25mm)	384	300	263	460
MD永久伸び (%)	65	52	65	75
CD永久伸び (%)	75	55	60	77

【0035】

【発明の効果】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性と弾性回復性とのバランスに優れており、その特徴を生かして、衛生用品の伸縮テープあるいはバックシート、創傷被覆材、医療用のフィルムあるいはシート、農業用フィルム、手袋、食品包装材、アパレル製品、医療用保護服、作業着、合羽、テント、野外用敷物等を含む幅広い用途に好適に使用することができる。